



3411476

**BLUMBACH · WESER · BERGEN · KRAMER  
ZWIRNER · HOFFMANN**

PATENTANWÄLTE IN MÜNCHEN UND WIESBADEN

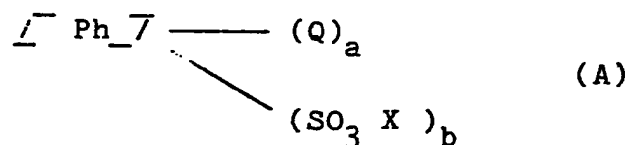
Patentconsult Radeckestraße 43 8000 München 60 Telefon (089) 883603/883604 Telex 05-212313 Telegramme Patentconsult  
Patentconsult Sonnenberger Straße 43 6200 Wiesbaden Telefon (06121) 562943/561998 Telex 04-186237 Telegramme Patentconsult

Canon K.K.

GP1616

Patentansprüche

- 1.) Aufzeichnungsflüssigkeit, enthaltend als Hauptbestandteile ein Aufzeichnungsmittel, Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmittel mindestens einen Farbstoff der Formel (A) umfasst



in der

[Ph] ein Phthalocyaninskelett bedeutet, in dessen Zentrum ein Metallatom koordiniert sein kann,

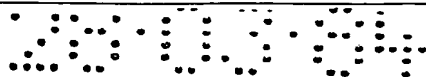
X ein Alkalimetall oder  $\text{NH}_4$  bedeutet,

a und b jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen

mit einem Wert von 1 bis 3 bedeuten, wobei die Beziehung

$2 \leq a + b \leq 4$  gilt,

München: R. Kramer Dipl.-Ing. • W. Weser Dipl.-Phys. Dr. rer. nat. • E. Hoffmann Dipl.-Ing.  
Wiesbaden: P. G. Blumbach Dipl.-Ing. • P. Bergen Prof. Dr. jur. Dipl.-Ing., Pat.-Ass., Pat.-Anw. bis 1979 • G. Zwirner Dipl.-Ing. Dipl.-W.-Ing.



Q einen Rest der Formel  $-\text{SO}_2\text{OR}_1$  oder  $\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  bedeutet, wobei  $\text{R}_1$  einen Alkyl- oder einen alicyclischen ggf. verzweigten Rest mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen bedeutet,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig voneinander Reste der Formeln  $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{R}_4$ ,  $\text{-(CH}_2\text{CHOH)}_n\text{R}_4$  oder  $\text{-(CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O)}_n\text{R}_4$ ,  
 $\text{CH}_3$

Alkyl- oder alicyclische ggf. verzweigte Reste mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen oder einen Aminosäuresalzrest darstellen, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 12 und  $\text{R}_4$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}$  ist.

2. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Phthalocyaninskelett des Farbstoffes ein Phthalocyanin ist.
3. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Phthalocyaninskelett des Farbstoffes ein Phthalocyanin ist, das in seinem Zentrum ein koordiniertes Metall der Gruppe Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel, Magnesium, Zinn und Mangan enthält.
4. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

die Gruppe X im Farbstoff aus Natrium, Kalium, Lithium und Ammonium ausgewählt ist.

5. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die ganzen Zahlen a und b in dem Farbstoff die Bedingung  
 $3 \leq a + b \leq 4$ .
6. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die ganzen Zahlen a und b in dem Farbstoff die Bedingung  
 $a + b = 4$  erfüllen.
7. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Rest  $R_1$  in der Gruppe  $-\text{SO}_2\text{OR}_1$  des Farbstoffes ein Rest mit  
nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen ist und ausgewählt ist aus  
unverzweigten Alkylresten, verzweigten Alkylresten, alicycli-  
schen Resten und Aralkylresten.
8. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
 $R_2$  in der Gruppe  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  des Farbstoffes ein Rest ist, der  
ausgewählt ist von  $\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_n\text{R}_4$ -Resten,  $\{\text{CH}_2\text{CHOH}\}_n\text{R}_4$ -  
Resten  $\{\text{CHCH}_2\text{O}\}_n\text{R}_4$ -Resten, Alkyl- oder alicyclischen Resten  
mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste

oder alicyclischen Reste verzweigt sein können, ferner von Aralkylresten mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen und von Aminosäuresalzresten.

9. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R_3$  in der Gruppe  $-SO_2NR_2R_3$  des Farbstoffes ein Rest ist, der ausgewählt ist von  $\{CH_2CH_2O\}_nR_4$ -Resten,  $\{CH_2CHOH\}_nR_4$ -Resten,  $(CHCH_2O)_nR_4$ -Resten, Alkyl- oder alicyclischen Resten
- $$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, die verzweigt sein können, Aralkylresten mit nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen und Aminosäuresalzresten.

10. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäure ausgewählt ist aus der Gruppe Valin, Alanin, Serin, Cystein, Aspartinsäure, Glutaminsäure, Lysin,  $\gamma$ -Aminobutyrynsäure, Phenylalanin, Histidin, Prolin.

11. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff mit 0,5 bis 20 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit zugegen ist.

12. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff mit 0,5 bis 15 Gewichts-% bezogen auf das  
Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit zugegen ist.
13. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Farbstoff mit 1 bis 10 Gewichts-% bezogen auf das Ge-  
samtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit zugegen ist.
14. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
Wasser mit 10 bis 90 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht  
der Aufzeichnungsflüssigkeit zugegen ist.
15. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
Wasser mit 10 bis 70 Gewichts-% bezogen auf das Gesamt-  
gewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit zugegen ist.
16. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das wasserlösliche organische Lösungsmittel mit 5 bis 95  
Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungs-  
flüssigkeit zugegen ist.

17. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das wasserlösliche organische Lösungsmittel mit 10 bis  
80 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungs-  
flüssigkeit zugegen ist.
18. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das wasserlösliche organische Lösungsmittel mit 20 bis  
50 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungs-  
flüssigkeit zugegen ist.
19. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das wasserlösliche organische Lösungsmittel ausgewählt ist  
aus mehrwertigen Alkoholen, niedrigeren Alkyläthern und  
stickstoffhaltigen heterocyclischen Ketonen.
20. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das wasserlösliche organische Lösungsmittel ausgewählt ist  
von Diäthylenglycol, Diäthylenglycolmonomethyläther, Diäthylen-  
glycolmonoäthyläther und N-Methyl-2-Pyrrolidon.

## Beschreibung

### Aufzeichnungsflüssigkeit

Die Erfindung betrifft eine Aufzeichnungsflüssigkeit für die Tintenstrahlaufzeichnung, bei der frei fliegende Flüssigkeitströpfchen aus den Öffnungen eines Aufzeichnungskopfs abgegeben werden, oder für die Verwendung in Schreibgeräten.

Verschiedenartige Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren wurden intensiven Untersuchungen unterzogen, da sie wenig Lärm verursachen, bei der Aufzeichnung auf normalem Papier keine spezielle Fixierungsbehandlung erfordern und eine hohe Aufzeichnungsgeschwindigkeit gewährleisten. Aufzeichnungsflüssigkeiten für derartige Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren müssen verschiedene Eigenschaften aufweisen. Z.B. müssen Viskosität und Oberflächenspannung innerhalb geeigneter Bereiche liegen, es darf nicht zur Verstopfung von kleinen Abgabeöffnungen (Düsen) kommen und die aufgezeichneten Bilder müssen einen klaren Ton und eine ausreichend hohe Dichte aufweisen. Während der Lagerung müssen die physikalischen Eigenschaften stabil bleiben und es darf nicht zur Ausfällung von Feststoffen kommen. Darüberhinaus müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten zusätzlichen Bedingungen



genügen, beispielsweise muss eine Aufzeichnung möglich sein, ohne dass hinsichtlich der Materialien, auf denen die Aufzeichnung vorgenommen wird (nachstehend kurz Aufzeichnungsmaterialien) Beschränkungen bestehen. Die Fixierungsgeschwindigkeit auf den Aufzeichnungsmaterialien soll hoch sein. Ferner müssen eine gute Wasserfestigkeit, Lösungsmittelfestigkeit (insbesondere Alkoholfestigkeit), Lichtechtheit und Abriebbeständigkeit gegeben sein. Schliesslich müssen Bilder von guter Auflösung erhältlich sein.

Die Grundbestandteile von Aufzeichnungsflüssigkeiten für Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren sind ein Farbstoff als Aufzeichnungsmittel und ein Lösungsmittel. Die Eigenschaften der Aufzeichnungsflüssigkeit werden in starkem Masse von den von Natur aus gegebenen Eigenschaften des Farbstoffs bestimmt. Demzufolge ist es auf diesem Gebiet der Technik besonders wichtig, den Farbstoff so zu wählen, dass die Aufzeichnungsflüssigkeit die vorerwähnten Eigenschaften aufweist.

Insbesondere ist die Löslichkeit des Aufzeichnungsmittels in einem flüssigen Medium wichtig. Eine ausreichende Löslichkeit in Wasser sowie in einem Netzmittel, das im allgemeinen aus einem organischen Lösungsmittel besteht, ist zur Aufrechterhaltung eines verstopfungsfreien Verhaltens und einer guten Lösungsstabilität des Aufzeichnungsmittels wesentlich.

Bei der Aufzeichnung von Vollfarbenbildern durch das Tin-

tenstrahl=Aufzeichnungsverfahren werden drei Aufzeichnungsflüssigkeiten der Hauptfarben Magenta, Gelb und Cyan bzw. vier Aufzeichnungsflüssigkeiten der drei genannten Hauptfarben und zusätzlich Schwarz verwendet. Der Farbton des aufgezeichneten Bildes ergibt sich durch subtraktive Mischung dieser Farben. Um in diesem Fall den gewünschten Farbton des aufgezeichneten Bildes zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten Farbtöne, die den Primärfarben Magenta, Gelb und Cyan ideal entsprechen, sowie hohe Farbsättigungswerte aufweisen. Somit ist es sehr wichtig, bei der Auswahl eines Farbstoffs den Farbton der Aufzeichnungsflüssigkeit zu berücksichtigen.

Unter den bekannten Aufzeichnungsflüssigkeiten mit Cyanfarbe, insbesondere solchen mit einem Gehalt an Farbstoffen vom Phthalocyanintyp als Aufzeichnungsmittel, gibt es praktisch kaum Flüssigkeiten, die die vorerwähnten Eigenschaften aufweisen, insbesondere in bezug auf Löslichkeit und Farbton. Daher besteht ein Bedarf an Aufzeichnungsflüssigkeiten mit diesen Eigenschaften.

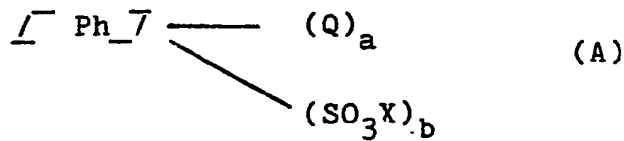
In der JA-OS 5772/1982 ist eine Aufzeichnungsflüssigkeit mit einem Gehalt an Kupfer-phthalocyanin-tetrasulfonsäure oder einem Salz davon mit einem Alkalimetall oder einem organischen Amin als Aufzeichnungsmittel beschrieben. Dieser Farbstoff mit einem Gehalt an vier Sulfonat-Substitu-

enten ist in Wasser gut löslich. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass bei längerem Stehenlassen der Aufzeichnungsflüssigkeit in einer unbenützten Aufzeichnungsvorrichtung sich die Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit im Düsenbereich verändert, was auf die Verdampfung von Wasser, das den flüchtigeren Bestandteil der Aufzeichnungsflüssigkeit darstellt, zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Veränderung kommt es aufgrund der geringen Löslichkeit des Farbstoffs in mehrwertigen Alkoholen, die üblicherweise der Aufzeichnungsflüssigkeit als Netzmittel zugesetzt werden, zu Verstopfungen im Düsenbereich.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine für die Tintenstrahlaufzeichnung und für Schreibgeräte geeignete Aufzeichnungsflüssigkeit zur Verfügung zu stellen, bei der das Aufzeichnungsmittel eine ausgezeichnete Löslichkeit in flüssigen Medien mit einem Gehalt an Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel aufweist und bei der eine lange Zeit anhaltende Stabilität der Lösung gegeben ist. Ferner soll erfindungsgemäss eine Aufzeichnungsflüssigkeit mit Cyan-Farbe für die Vollfarben-Tintenstrahlaufzeichnung bereitgestellt werden, die einen idealen Cyan-Farbton ergibt und weniger dazu neigt, die Abgabeöffnungen zu verstopfen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Aufzeichnungsflüssigkeit, die als Hauptbestandteile ein Aufzeichnungsmittel, Wasser

und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthält,  
die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Aufzeichnungsmittel  
mindestens einen der Farbstoffe der Formel (A) umfasst



in der

$\text{Ph}$  ein Phthalocyaninskelett bedeutet, in dessen Zentrum  
ein Metallatom koordiniert sein kann,

X ein Alkalimetall oder  $\text{NH}_4$  bedeutet,

a und b jeweils unabhängig voneinander ganze Zahlen mit  
einem Wert von 1 bis 3 bedeuten, wobei die Beziehung

$2 \leq a + b \leq 4$  gilt,

Q einen Rest der Formeln  $-\text{SO}_2\text{CR}_1$  oder  $\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$  bedeutet,

wobei  $\text{R}_1$  einen Alkyl- oder einem alicyclischen ggf. verzweigten  
Rest mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen oder einen

Aralkylrest mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_2$

und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig voneinander Reste der Formeln

$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---R}_4$ ,  $\text{---CH}_2\text{CHOH---R}_4$  oder  $\text{---CHCH}_2\text{O---R}_4$ ,  
 $\text{CH}_3$

Alkyl- oder alicyclische ggf. verzweigte Reste mit nicht

mehr als 15 Kohlenstoffatomen oder Aralkylreste mit nicht

mehr als 15 Kohlenstoffatomen oder Aminosäuresalzreste dar-

stellen, wobei n eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 12

und  $\text{R}_4$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{CH}$  ist.

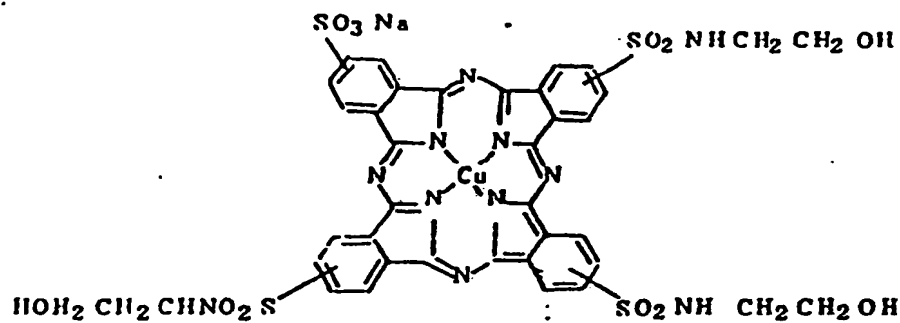
Bei den Verbindungen der Formel (A) kann es sich beim Phthalocyaninskelett  $\text{[Ph]}$  entweder um ein Phthalocyanin mit einem in dessen Zentrum koordinierten Metallatom, wie Cu, Fe, Co, Ni, Mg, Sn oder Mn, oder um Phthalocyanine ohne koordinierte Metalle handeln. X umfasst Alkalimetalle, wie Na, K, Li und dergleichen, sowie  $\text{NH}_4$ . a und b bedeuten jeweils ganze Zahlen mit einem Wert von 1 bis 3, wobei vorzugsweise die Beziehung  $3 \leq a + b \leq 4$  oder insbesondere die Beziehung  $a + b = 4$  gilt. Q bedeutet eine von einem Sulfonsäureester abgeleiteten Rest  $-\text{SO}_2\text{OR}_1$  oder von einem Sulfonsäureamid abgeleiteten Rest  $-\text{SO}_2\text{NR}_2\text{R}_3$ .  $\text{R}_1$  bedeutet einen geradkettigen Alkylrest, z.B. Methyl, Äthyl oder n-Butyl, einen Alkylrest mit verzweigter Kette, z.B. Isopropyl, tert.-Butyl oder 2-Pentyl, einen alicyclischen Rest, z.B. Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder einen Aralkylrest, z.B. Benzyl oder Phenäthyl. Vorzugsweise weist  $\text{R}_1$  12 Kohlenstoffatome oder weniger auf.  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  bedeuten die vorstehend für  $\text{R}_1$  definierten Reste sowie zusätzlich Reste der Formeln  $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_n\text{R}_4$ ,  $\text{-(CH}_2\text{CHOH)-}_n\text{R}_4$  oder  $\text{-(CHCH}_2\text{O)-}_n\text{R}_4$  oder Aminosäuresalzreste, wobei n eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 12 und  $\text{R}_4$  H,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}$  ist. Beispiele für entsprechende Aminosäuresalzreste sind die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Monoaminomonocarbonsäuren, wie Valin, Alanin und dergleichen, Oxyaminosäuren, wie Serin und dergleichen, schwefelhaltige Aminosäuren, wie Cystein und dergleichen, Monoaminodicarbonsäuren,

wie Asparaginsäure, Glutaminsäure und dergleichen, Diaminomonocarbonsäuren, wie Lysin und dergleichen, aliphatische Aminosäuren, wie  $\gamma$ -Aminobuttersäure und dergleichen, Aminosäuren mit einem Benzolring, wie Phenylalanin und dergleichen, sowie Aminosäuren mit einem heterocyclischen Ring, wie Histidin, Prolin und dergleichen.

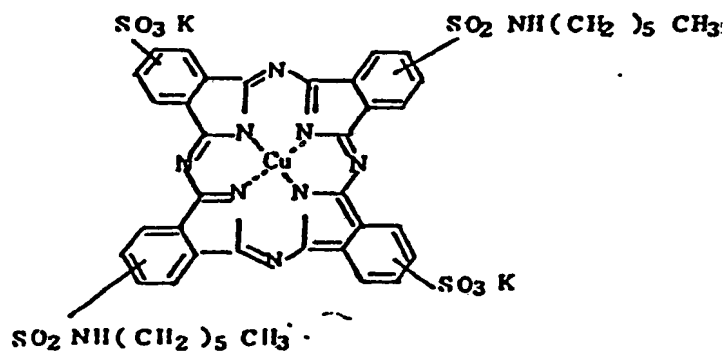
Die in der erfindungsgemässen Aufzeichnungsflüssigkeit enthaltenen Verbindungen der Formel (A) weisen nicht nur einen  $\text{SO}_3\text{X}$ -Rest als hydrophile Gruppe auf, sondern auch einen Q-Rest mit starker Affinität gegenüber hochsiedenden, wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln, die eine starke Wirkung als Netzmittel besitzen, wie mehrwertige Alkohole, z.B. Diäthylenglykol und dergleichen, oder niedere Alkyläther von mehrwertigen Alkoholen, wie Diäthylenglykolmethylether und dergleichen. Demgemäss sind diese Verbindungen nicht nur in Wasser, sondern auch in den vorerwähnten wasserlöslichen, organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Daher neigt das Aufzeichnungsmittel selbst nach längerem Stehenlassen in Kontakt mit der Luft und nach Verdampfen von erheblichen Mengen an Wasser aus der Aufzeichnungsflüssigkeit nicht zur Bildung von Niederschlägen. Somit kommt es bei der Verwendung der erfindungsgemässen Aufzeichnungsflüssigkeit beim Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren zu keinen wesentlichen Verstopfungen von kleinen Öffnungen.

Spezielle Beispiele für Farbstoffe der Formel (A) sind nachstehend aufgeführt.

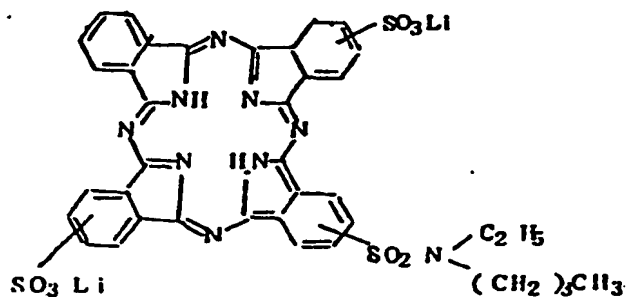
№ 1



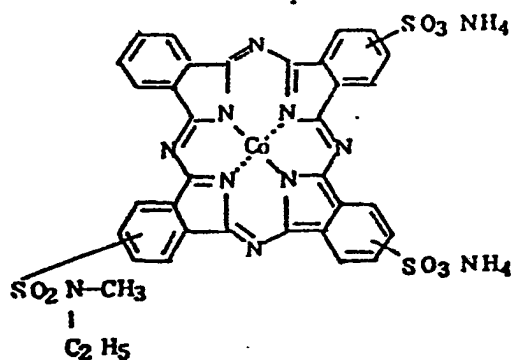
№ 2



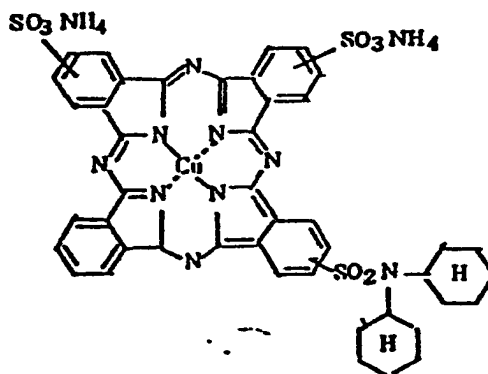
№ 3



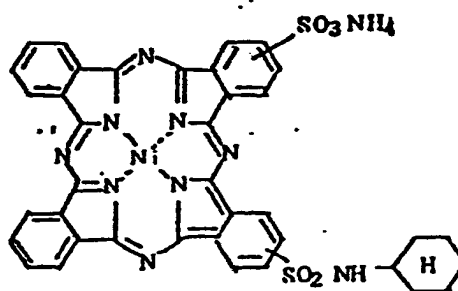
№ 4



№ 5

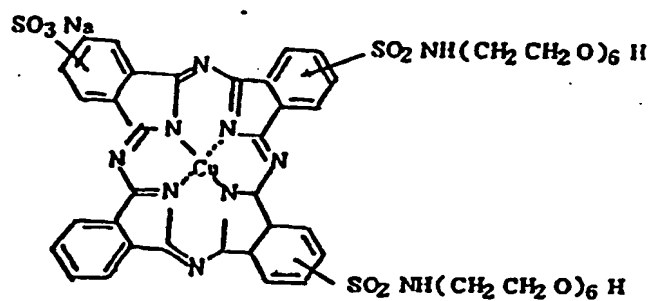


№ 6

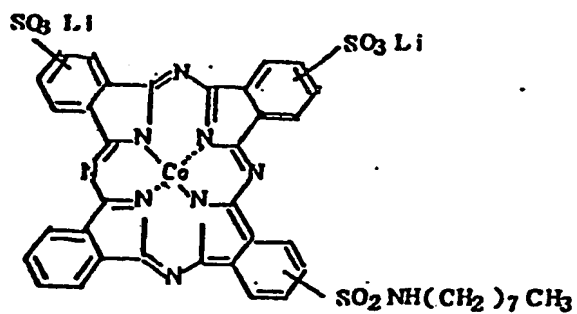




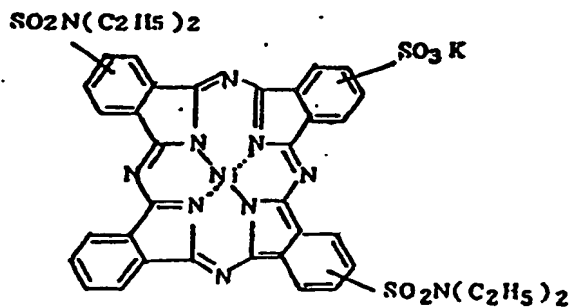
№ 7



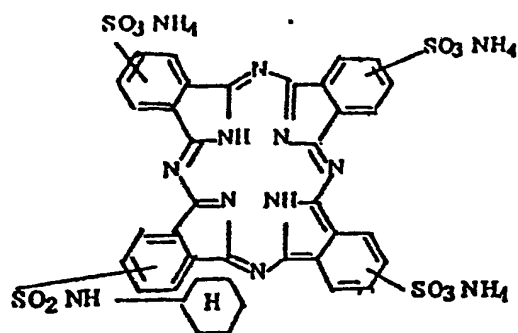
№ 8



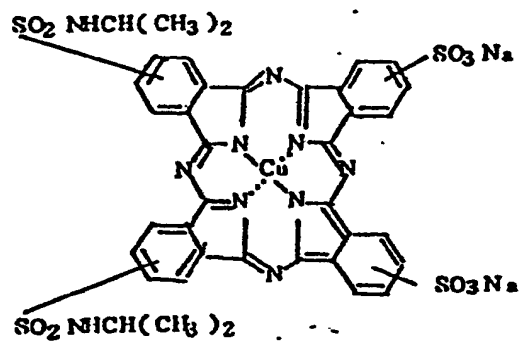
№ 9



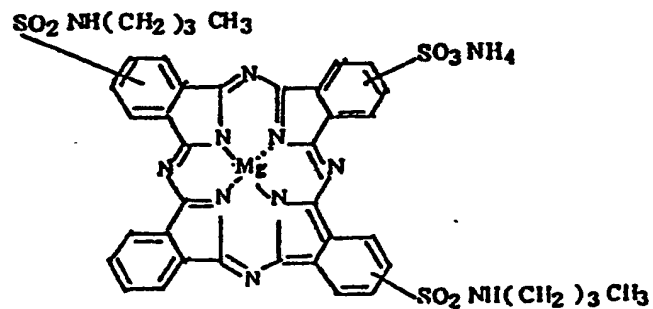
No. 10



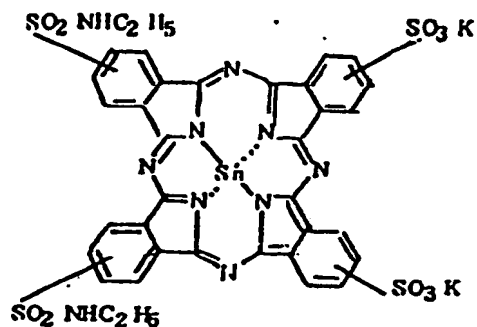
No. 11



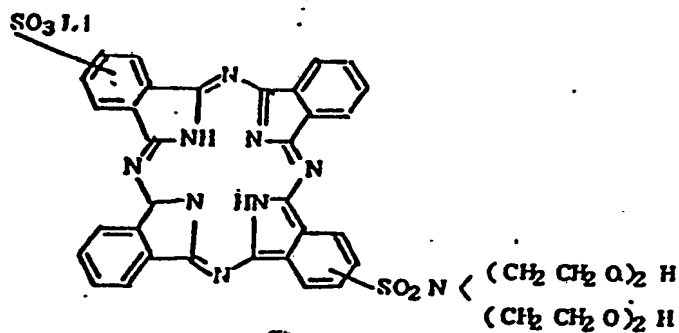
No. 12



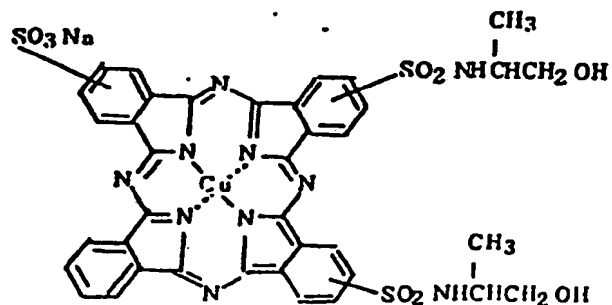
№ 13



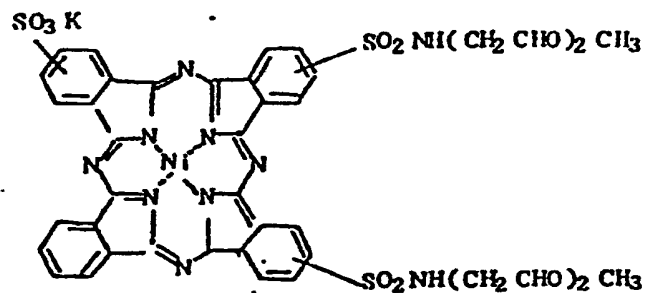
№ 14



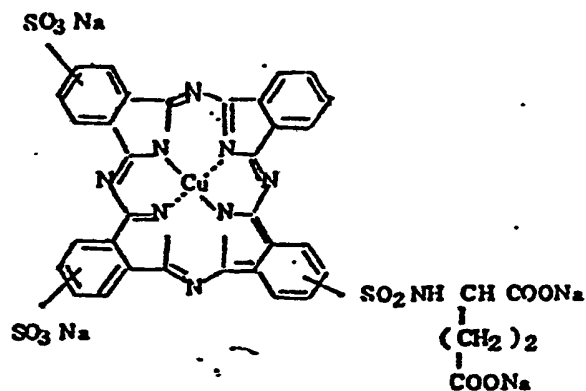
№ 15



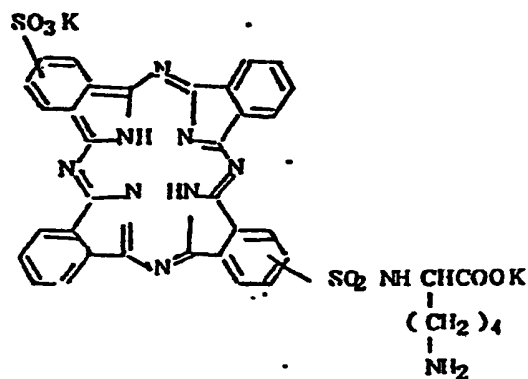
No. 16



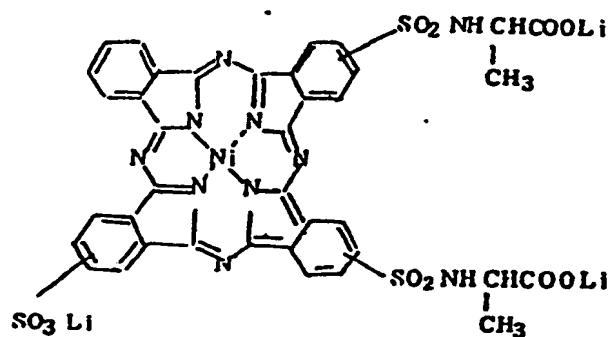
No. 17



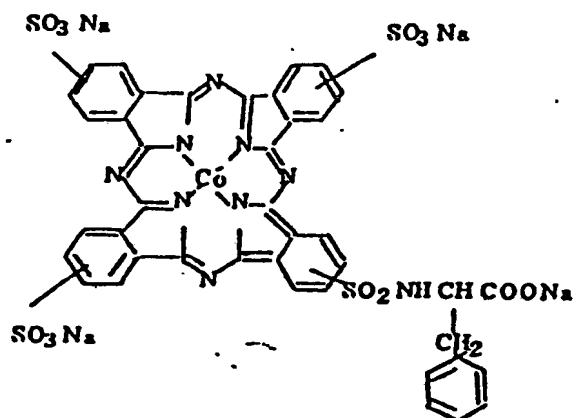
No. 18



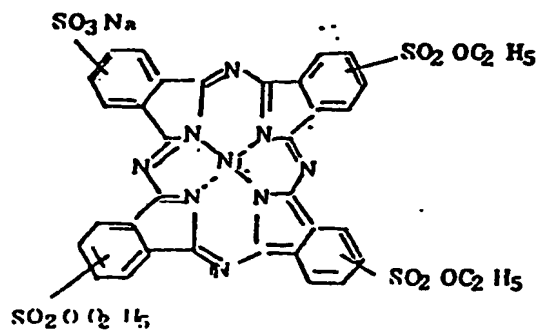
№ 19



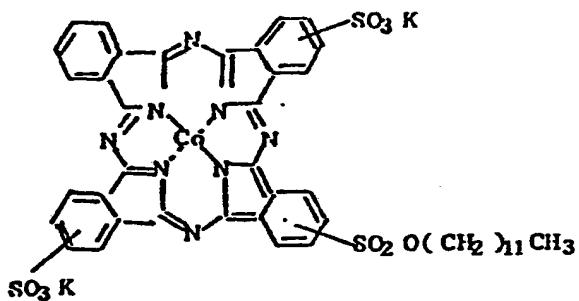
№ 20



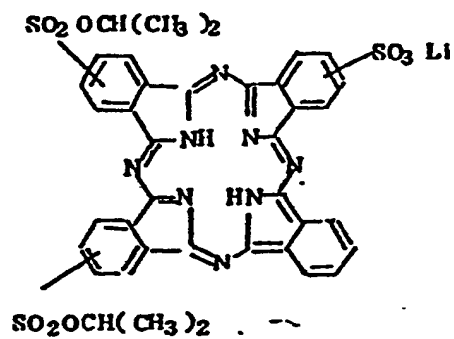
№ 21



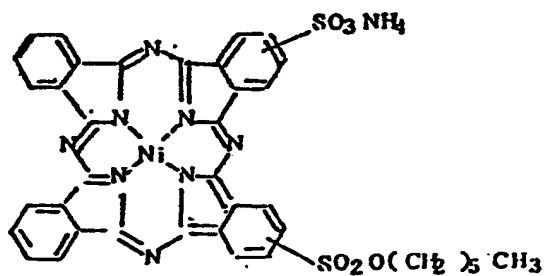
№ 22



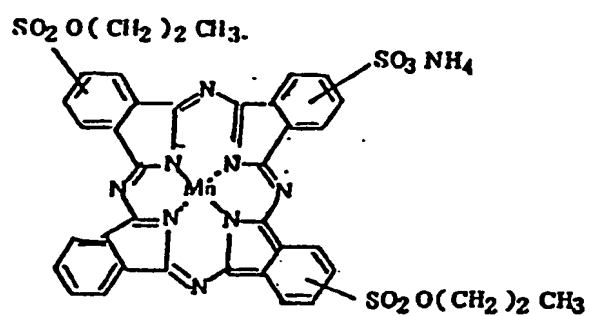
№ 23



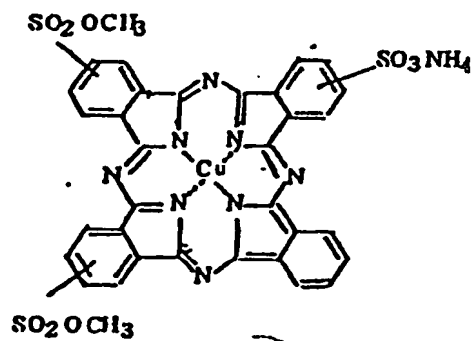
№ 24



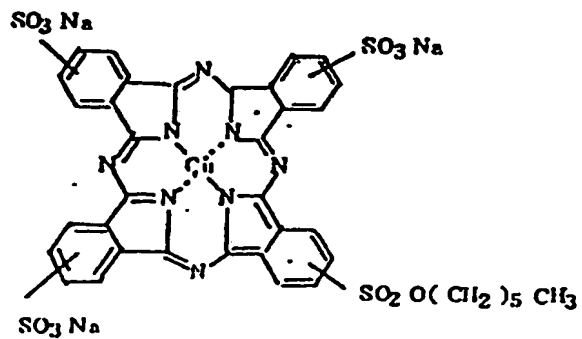
№ 25



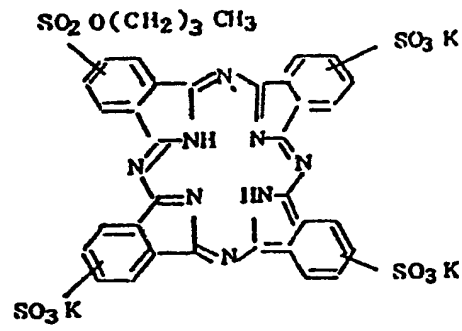
№ 26



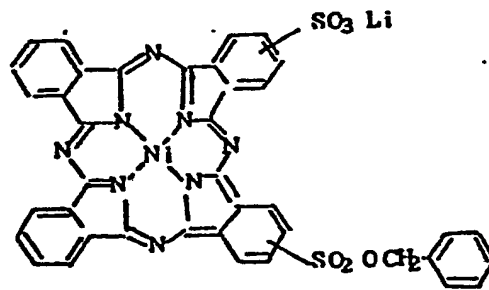
№ 27



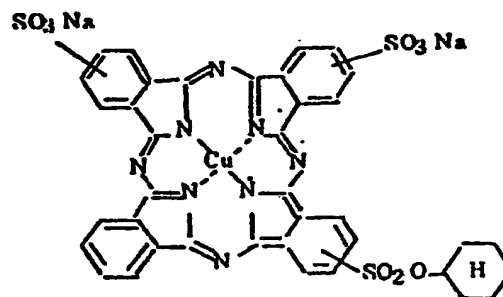
№ 28



№ 29



№ 30





In der erfindungsgemässen Aufzeichnungsflüssigkeit ist der Farbstoff in einer Konzentration von 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 15 und insbesondere von 1 bis 10 Gewichtsprozent enthalten. Hierbei kann es sich um einen einzelnen Farbstoff oder um eine Kombination aus 2 oder mehr Farbstoffen bzw. aus einer Kombination von einem oder mehreren erfindungsgemässen Farbstoffen als wesentlichen Bestandteilen mit verschiedenen anderen Farbstoffen, wie Direktfarbstoffen, Säurefarbstoffen und dergleichen, handeln.

Die erfindungsgemässe Aufzeichnungsflüssigkeit enthält als flüssiges Medium für das Aufzeichnungsmittel Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel.

Beispiele für wasserlösliche organische Lösungsmittel sind Alkylalkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol und dergleichen, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid und dergleichen, Ketone oder Ketoalkohole, wie Aceton, Diacetonalkohol und dergleichen, Äther, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und dergleichen, Polyalkylenglykole, wie Polyäthylenglykol, Polypropylenglykol und dergleichen, Alkylenglykole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triäthylenglykol, 1,2,6-Hexantriol, Thiodiglykol, Hexylenglykol, Diäthylenglykol und dergleichen, Glycerin, niedere Alkyläther von mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol-

methylläther, Diäthylenglykolmethyl- (oder -äthyl)-äther, Triäthylenglykolmonomethyl- (oder -äthyl)-äther und dergleichen, sowie stickstoffhaltige heterocyclische Ketone, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon und dergleichen.

Unter diesen wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln sind mehrwertige Alkohole, wie Diäthylenglykol, niedere Alkyläther von mehrwertigen Alkoholen, wie Triäthylenglykolmonomethyl- (oder -monoäthyl)-äther, und stickstoffhaltige heterocyclische Ketone, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, bevorzugt. Besonders bevorzugt werden mehrwertige Alkohole aufgrund ihrer starken Netzmittelwirkung, wodurch eine Verstopfung der Düsen aufgrund einer Ausfällung des Aufzeichnungsmittels nach Verdampfen von Wasser aus der Aufzeichnungsflüssigkeit, besonders wirkungsvoll verhindert wird.

Die Aufzeichnungsflüssigkeit kann das wasserlösliche organische Lösungsmittel in Mengen von 5 bis 95, vorzugsweise von 10 bis 80 und insbesondere von 20 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten.

Der Wassergehalt kann innerhalb eines breiten Bereichs in Abhängigkeit von der vorgenannten Lösungsmittelkomponente, der Zusammensetzung des Lösungsmittels und den gewünschten Eigenschaften der Aufzeichnungsflüssigkeit variieren und beträgt im allgemeinen 10 bis 90 und insbesondere 10 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.

Die aus den erfindungsgemässen Bestandteilen hergestellte Aufzeichnungsflüssigkeit für Schreibgeräte oder für die Tintenstrahlaufzeichnung erweist sich als wohl ausgewogen in bezug auf ihre Eigenschaften, wie Aufzeichnungseigenschaften (Signalansprechverhalten, stabile Tröpfchenbildung, stabiles Abgabeverhalten, kontinuierliche, lang anhaltende Aufzeichnungsbereitschaft, stabiles Abgabeverhalten nach längeren Aufzeichnungspausen), Lagerungsstabilität, Lösungsstabilität des Aufzeichnungsmittels, gute Fixierung auf den Aufzeichnungselementen und hohe Lichtehtheit, Wetterfestigkeit, Wasserbeständigkeit und Alkoholbeständigkeit der aufgezeichneten Bilder. Ferner lassen sich diese Eigenschaften noch weiter verbessern, indem man der Aufzeichnungsflüssigkeit noch verschiedene bekannte Additive zusetzt.

Beispiele für derartige Additive sind Mittel zur Einstellung der Viskosität, wie Polyvinylalkohol, Cellulosen und wasserlösliche Harze, verschiedene kationische, anionische und nicht-ionogene oberflächenaktive Mittel, Mittel zur Einstellung der Oberflächenspannung, wie Diäthanolamin, Triäthanolamin und dergleichen, Mittel zur Einstellung des pH-Werts, wie Puffer, und dergleichen.

Zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, die sich für Aufzeichnungsverfahren eignen, bei denen die Aufzeichnungsflüssigkeiten elektrisch aufgeladen wird, können Mittel zur Einstellung des spezifischen Widerstands, wie anorganische Salze, z.B. Lithiumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid

und dergleichen, verwendet werden. Ferner können vorteilhafterweise Mittel zugesetzt werden, die ein Zurückhalten von Wasser an der Abgabeöffnung bewirken, wie Harnstoff und Thioharnstoff. Bei Aufzeichnungsverfahren, bei denen die Aufzeichnungsflüssigkeit unter Wärmeeinwirkung abgegeben wird, können gegebenenfalls Mittel zur Einstellung der thermischen physikalischen Eigenschaften, z.B. der spezifischen Wärme, des Wärmeausdehnungskoeffizienten, der Wärmeleitfähigkeit und dergleichen, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeit eignet sich aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften insbesondere für bei der Tintenstrahlaufzeichnung verwendete Aufzeichnungsflüssigkeiten. Sie kann aber auch für herkömmliche Schreibgeräte, wie Füllfederhalter, Faserschreiber und dergleichen, mit denen eine Aufzeichnung auf Aufzeichnungsmaterial, wie Papier, durchgeführt wird, verwendet werden.

Nachstehend wird die Erfindung anhand der folgenden Herstellungsbeispiele und Beispiele erläutert.

#### Herstellungsbeispiel 1

##### Herstellung des Farbstoffs Nr. 1

In einem mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüsteten, 2 Liter fassenden Dreihalskolben werden 600 g Chlorsulfonsäure vorgelegt. Unter Rühren und unter Kühlen werden allmählich 100 g Kupfer-phthalocyanin zugesetzt.

Anschliessend wird die Temperatur auf 140 bis 145°C erhöht und weitere 3 Stunden gerührt. Während zur Herstellung von Kupfer-phthalocyanin-tetra-4-sulfonylchlorid Thionylchlorid zugesetzt wird, wird gemäss diesem Beispiel kein Thionylchlorid zugesetzt, um im Reaktionsprodukt teilweise freie -SO<sub>3</sub>H-Gruppen zu erhalten. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 20°C gekühlt und sodann in ein Becherglas mit einem Gehalt an 2 kg Eis und 600 g Wasser gegossen. Der gebildete Niederschlag wird unter Verwendung von Filterpapier für qualitative Zwecke abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit auf 5°C oder darunter gekühltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit im wesentlichen neutral reagiert.

Das auf diese Weise in Form eines breiartigen Produkts erhaltene Kupfer-phthalocyanin-derivat wird in einem Becherglas mit einem Gehalt an 1 kg Eis und 600 g Wasser dispergiert. Sodann werden 52 g Monoäthanolamin zugesetzt. Der pH-Wert der Lösung wird mit 1 n wässriger Natriumcarbonatlösung auf 8 bis 9 eingestellt. Sodann wird 10 Stunden gerührt. Hierauf wird das Gemisch innerhalb von 1 Stunde allmählich auf 50°C erwärmt und nach Bedarf mit 1 n wässriger Natriumcarbonatlösung versetzt, um den pH-Wert auf 8 bis 9 zu halten. Die Reaktion wird als beendet angesehen, wenn sich kein Abfall des pH-Werts mehr ergibt. Sodann wird das Gemisch wieder mit Filterpapier für qualitative Zwecke abfiltriert. Die filtrierte Paste wird mit verdünnter wässriger Natriumcarbonatlösung vom pH-Wert etwa 9,5 gewaschen und anschliessend getrocknet. Man erhält 130 g Reaktionsprodukt.

## Herstellungsbeispiel 2

### Herstellung des Farbstoffs Nr. 21

Man verfährt wie im Herstellungsbeispiel 1, verwendet aber anstelle von Kupfer-phthalocyanin die gleiche Menge an Nickel-phthalocyanin. Man erhält 120 g eines breiartigen chlor-sulfonierten Derivats von Nickel-phthalocyanin mit einem teilweisen Gehalt an freien  $-SO_3H$ -Gruppen. Anschliessend wird das breiartige Produkt in einem Gemisch aus 200 g absolutem Äthanol und 150 g Äthyläther gelöst. Unter Rühren bei  $20^{\circ}C$  wird das Gemisch allmählich tropfenweise mit einer Lösung von 150 g Natriumäthylat in Äthanol versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch so lange stehen, bis sich keine alkalische Reaktion mehr ergibt. Der nach dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck erhaltene Rückstand wird in 1 Liter Wasser gegossen und anschliessend mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit 10-prozentiger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird in ein Becherglas gegeben, mit 50 g Natriumsulfat versetzt und zur Entwässerung über Nacht stehen gelassen.

Anschliessend wird die Lösung filtriert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck erhält man 120 g Reaktionsprodukt.

### Beispiel 1

Unter Verwendung des gemäss dem Herstellungsbeispiel 1 er-

haltenen Farbstoffs Nr. 1 wird eine Aufzeichnungsflüssigkeit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung hergestellt.

#### Zusammensetzung I

Entionisiertes Wasser (nachstehend kurz als Wasser bezeichnet)	50	Gewichtsteile
Diäthylenglykol	46	"
Farbstoff Nr. 1	4	"

Die vorstehend aufgeführten Bestandteile werden in einem Gefäss gründlich vermischt und gelöst, unter Druck durch ein Teflon-Filter mit einer Porengrösse von 1  $\mu$ m filtriert und sodann unter Verwendung einer Vakuumpumpe entgast. Man erhält eine Aufzeichnungsflüssigkeit.

Diese Aufzeichnungsflüssigkeit wird einem Test zur Untersuchung der Lösungsstabilität und einem Tintenstrahl-Aufzeichnungstest unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Tests werden auf die nachstehend beschriebene Weise durchgeführt.

#### Test zur Untersuchung der Lösungsstabilität

Die Aufzeichnungsflüssigkeit wird 6 Monate bei 60°C in einem verschlossenen Glasgefäss ruhig gelagert und sodann unter Druck durch ein Teflon-Filter der Porengrösse 1  $\mu$ m filtriert. Die Menge an eventuell gebildetem Niederschlag wird festgestellt. Hierfür wird folgender Bewertungsstab herangezogen:

- : Keine Niederschlagsbildung
- + : Wenig Niederschlag auf dem Filter
- ++ : Niederschlag auf dem Filter
- +++ : Der Niederschlag lagert sich im Glasgefäß ab.

#### Tintenstrahl-Aufzeichnungstests

Die Aufzeichnungsflüssigkeit wird in eine Aufzeichnungsvorrichtung mit einem nach Bedarf arbeitenden Tintenstrahl-Aufzeichnungskopf, der die Aufzeichnungsflüssigkeit mittels eines Piezooszillators abgibt, eingefüllt (Durchmesser der Abgabeöffnung 50 µm, Steuerspannung des Piezooszillators 80 V, Frequenz 3 KHz). Nach Standzeiten von 1 bzw. 4 Monaten bei 20°C und etwa 60 Prozent relativer Feuchtigkeit wird etwa 10 Minuten lang eine Schriftprobe ausgedruckt. Folgender Bewertungsmaßstab wird herangezogen:

- 0 : Zufriedenstellender Druck
- x : Die Abgabe der Tinte ist gelegentlich unterbrochen
- xx : Keine Abgabe der Aufzeichnungsflüssigkeit.

#### Beispiele 2 bis 7

Gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 werden Aufzeichnungsflüssigkeiten der nachstehend angegebenen Zusammensetzungen unter Verwendung der gemäss dem Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Farbstoffe Nr.8, 20, 15, 14, 2 und 7 hergestellt.

#### Zusammensetzung II (Beispiel 2)

Wasser	62	Gewichtsteile
N-Methyl-2-pyrrolidon	15	"
Diäthylenglykol	20	"
Farbstoff Nr. 8	3	"



Zusammensetzung III (Beispiel 3)

Wasser	45	Gewichtsteile
Äthylenglykol	20	"
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon	31	"
Farbstoff Nr. 20	4	"

Zusammensetzung IV (Beispiel 4)

Wasser	60	Gewichtsteile
Diäthylenglykol	36	"
Farbstoff Nr. 14	4	"

Zusammensetzung V (Beispiel 5)

Wasser	72	Gewichtsteile
Diäthylenglykol	24	"
Farbstoff Nr. 14	4	"

Zusammensetzung VI (Beispiel 6)

Wasser	46	Gewichtsteile
Äthylenglykol	20	"
N-Methyl-2-pyrrolidon	30	"
Farbstoff Nr. 2	4	"

Zusammensetzung VII (Beispiel 7)

Wasser	55	Gewichtsteile
Diäthylenglykol	41	"
Farbstoff Nr. 7	4	"

Diese Aufzeichnungsflüssigkeiten werden den Tests von Beispiel 1 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiele 8 bis 10

Aufzeichnungsflüssigkeiten der nachstehend angegebenen Zusammensetzungen werden gemäss Beispiel 1 unter Verwendung des gemäss Herstellungsbeispiel 2 erhaltenen Farbstoffs Nr. 21 und der gemäss entsprechenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe Nr. 27 und Nr. 23 hergestellt.

Zusammensetzung VIII (Beispiel 8)

Wasser	66	Gewichtsteile
Diäthylenglykolmonomethyläther	30	"
Farbstoff Nr. 21	4	"

Zusammensetzung IX (Beispiel 9)

Wasser	70	Gewichtsteile
Äthylenglykolmonomethyläther	26	"
Farbstoff Nr. 27	4	"

Zusammensetzung X (Beispiel 10)

Wasser	60	Gewichtsteile
N-Methyl-2-pyrrolidon	16	"
Äthylenglykoldimethyläther	20	"
Farbstoff Nr. 23	4	"

Auch diese Aufzeichnungsflüssigkeiten werden den Tests gemäss Beispiel 1 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Beispiele 11 bis 30

Gemäss Beispiel 1 werden Aufzeichnungsflüssigkeiten hergestellt, wobei anstelle der in den Beispielen 1 bis 10 verwendeten Farbstoffe die übrigen 20 in der vorstehenden Aufstellung aufgeführten Farbstoffe verwendet werden.

Auch diese Aufzeichnungsflüssigkeiten werden den Tests gemäss Beispiel 1 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

In der Zusammensetzung I von Beispiel 1 wird anstelle des Farbstoffs Nr. 1 das Natriumsalz von Kupfer-phthalocyanin-tetrasulfonsäure verwendet, wobei gemäss Beispiel 1 eine Aufzeichnungsflüssigkeit hergestellt wird. In entsprechender Weise wird in der Zusammensetzung von Beispiel 9 der Farbstoff Nr. 27 durch das Natriumsalz von Kupfer-phthalocyanin-disulfonsäure ersetzt. Für diese Aufzeichnungsflüssigkeiten werden die Tests gemäss Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Farbstoff Nr.	Zusammen- setzung	Lösungs- stabilität	Tintenstrahlaufzeichnungstest	
				nach 1 Monat	nach 4 Monaten
1	1	I	-	0	0
2	8	II	-	0	0
3	20	III	-	0	0
4	15	IV	-	0	0
5	14	V	-	0	x
6	2	VI	-	0	0
7	7	VII	-	0	0
8	21	VIII	-	0	0
9	27	IX	-	0	0
10	23	X	-	0	0
11	3	X	-	0	0
12	25	X	-	0	0
13	26	X	-	0	0
14	29	X	-	0	x
15	30	X	-	0	0
16	4	VI	-	0	0
17	5	VI	-	0	0
18	6	VI	-	0	x
19	9	VI	-	0	0
20	10	VI	-	0	0
21	11	VI	-	0	0
22	12	VI	-	0	0
23	13	VI	-	0	0
24	16	VII	-	0	0

Tabelle I (Forts.)

Beispiel Nr.	Farbstoff Nr.	Zusammen- setzung	Lösungs- stabilität	Tintenstrahlaufzeichnungstest	
				nach 1 Monat	nach 4 Monaten
25	24	VII	-	0	0
26	17	V	-	0	0
27	18	V	-	0	x
28	19	V	-	0	0
29	28	V	-	0	0
30	27	V	-	0	0
Vergleichs- beispiele					
1	* 1	I	+++	xx	xx
2	* 2	IX	+++	x	xx

\* 1: Natriumsalz von Kupfer-phthalocyanin-tetrasulfonsäure

\* 2: Natriumsalz von Kupferphthalocyanin-disulfonsäure

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**